

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/073371 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/00 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078603
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 22 日(22.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-246397 2012 年 11 月 8 日(08.11.2012) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 岡田 美佳(OKADA, Mika); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 西村 いずみ(NISHIMURA, Izumi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3 ー 9 新大阪 M T ビル 1 号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ADHESIVE SHEET AND LAMINATE COMPRISING ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着シート、及び、該粘着シートを含む積層体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an adhesive sheet which exhibits excellent adhesion to the surface of an object to be bonded, said surface having an oil material adhering thereto; and a laminate which comprises this adhesive sheet. An adhesive sheet which is characterized by comprising an adhesive layer that is formed from an adhesive composition that contains 10-50 parts by weight of a tackifier having a softening point of more than 115°C and 100 parts by weight of the solid content of a (meth)acrylic copolymer that is obtained by copolymerizing a monomer component which contains (A) 60-99.5% by weight of a (meth)acrylic acid alkyl ester having an alkyl group with 1-18 carbon atoms, (B) 0.5-12% by weight of a functional group-containing unsaturated monomer and (C) 0-39.5% by weight of an unsaturated monomer that is copolymerizable with the components (A) and (B). This adhesive sheet is also characterized by being bonded to the surface of an object to be bonded, said surface having an oil material adhering thereto.

(57) 要約: 本発明の目的は、油分が付着している被着体表面に対して優れた接着性を有する粘着シート、及び、該粘着シートを含む積層体を提供することにある。(A) アルキル基の炭素数が 1~18 の(メタ)アクリル酸アルキルエステル 60~99.5 重量%、(B) 官能基含有不飽和単量体 0.5~12 重量%、(C) 前記(A)、(B)と共重合可能な不飽和単量体 0~39.5 重量%を含むモノマー成分を共重合して得られる(メタ)アクリル系共重合体の固形分 100 重量部と、軟化点が 115℃を超える粘着付与剤 10~50 重量部、を含有する粘着剤組成物から形成される粘着剤層を含み、油分が付着している被着体表面に貼付することを特徴とする粘着シートである。

WO 2014/073371 A1

明 細 書

発明の名称：粘着シート、及び、該粘着シートを含む積層体

技術分野

[0001] 本発明は、油分が付着している被着体表面に対して優れた接着性を有する粘着シート、及び、該粘着シートを含む積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 鉄、銅などの金属類は錆が発生しやすいため、通常、空気との接触による酸化を防止する目的で、これらの金属表面には防錆油が塗布されている。また金属類を加工する際には、加工油、切削油、機械油、プレス油などが用いられるため、自動車、家電、建材に使用される工業用金属は、その表面がこのような油類で汚染されていることが多い。

[0003] また、自動車、家電、建材などの幅広い産業分野において、材料同士を接合する場合や、材料に、保護フィルム、ラベルなどを貼着する場合には、さまざまな粘着テープや粘着シートが使用されている。しかしながら、これらの粘着テープや粘着シート等の粘着材料は、被着体表面に水分や油分、埃やごみなどが付着している場合には、十分な接着力を発現できない。そのため、被着体表面の水分や油分、埃やごみなどはあらかじめ除去する必要がある。

[0004] 上記したような工業用金属類が油分で汚染されている場合は、通常油を除去するための洗浄・脱脂工程が必要とされており、これにより工程数の増加による労力、コストアップにつながる。したがって、金属表面が油分で汚染されていても、油分を除去することなく接着可能な粘着材料が求められている。

[0005] このような粘着材料としては、例えば、特許文献1～3に記載の粘着シート又は粘着テープが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3 6 1 5 7 7 4号

特許文献2：特許第3 9 6 8 8 3 6号

特許文献3：特開2 0 0 7 - 1 9 7 6 2 9号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1～3に記載の粘着シート又は粘着テープは、被着体表面の油は給油できるものの、吸油後の被着体に対する粘着力が十分高いとは言えないものであった。そのため、被着体表面に貼付した粘着材料は、使用工程において剥がれてしまう恐れがあった。

[0008] 本発明の目的は、油分が付着している被着体表面に対して優れた接着性を有する粘着シート、及び、該粘着シートを含む積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、特定の組成のモノマー成分からなる（メタ）アクリル系共重合体と、高軟化点の粘着付与剤を含有する粘着剤組成物から形成される粘着剤層を含む粘着シートとすることで、油分が付着している被着体表面に対しても優れた接着性を発現することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、

（A）アルキル基の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステル60～99.5重量%、

（B）官能基含有不飽和単量体0.5～12重量%、

（C）前記（A）、（B）と共重合可能な不飽和単量体0～39.5重量%を含むモノマー成分を共重合して得られる（メタ）アクリル系共重合体の固形分100重量部と、軟化点が115℃を超える粘着付与剤10～50重量部、を含有する粘着剤組成物から形成される粘着剤層を含み、油分が付着している被着体表面に貼付することを特徴とする粘着シートに関する。

[0011] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）中、アルキル基の炭素数

が7～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有量が25重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましい。

[0012] 前記官能基含有不飽和単量体（B）の官能基が、カルボキシル基及び／又は水酸基であることが好ましい。

[0013] 前記（メタ）アクリル系共重合体を、動粘度が $2 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$ である鉱物油系の防錆油に、2時間浸漬させた後の膨潤度が150%以上であることが好ましい。

[0014] 前記粘着付与剤が、ロジン系粘着付与樹脂であることが好ましい。

[0015] また、本発明は、表面に油分が付着している被着体、及び、前記粘着シートを含有してなり、前記被着体の油分が付着している表面に、前記粘着シートの粘着剤層が貼付していることを特徴とする、積層体に関する。

[0016] 前記被着体が、表面に油分が付着した金属鋼板であることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の粘着シートは、特定の組成のモノマー成分からなる（メタ）アクリル系共重合体と、高軟化点の粘着付与剤を含有する粘着剤組成物から形成される粘着剤層を含むため、油分が付着している被着体表面に対しても高い粘着力を発現することができる。そのため、油分で汚染された被着体の油分を軽く拭き取り、又は、拭き取らずに直接粘着シートを貼り付けることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本実施の形態に係る粘着シートの概略構成を模式的に示す断面図である。

[図2]（a）～（d）本実施の形態に係る積層体の概略構成を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 1. 粘着シート

以下に、本発明の粘着シートを形成するための実施形態について説明する。

[0020] 本発明の粘着シートの粘着剤層は、（メタ）アクリル系共重合体の固形分 100 重量部と、軟化点が 115℃を超える粘着付与剤を固形分で 10～50 重量部含む粘着剤組成物から形成されるものである。なお、前記（メタ）アルキルとは、アルキル及び／又はメタクリルをいい、本明細書中の（メタ）は同様の意味である。

[0021] 前記（メタ）アクリル系共重合体は、（Ａ）アルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステル６０～９９．５重量％、（Ｂ）官能基含有不飽和単量体０．５～１２重量％、（Ｃ）前記（Ａ）、（Ｂ）と共重合可能な不飽和単量体０～３９．５重量％を含むモノマー成分からなる。

[0022] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）としては、下記の一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

[0023] [化1]



(式中、R¹は、水素原子又はメチル基を、R²は、炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。)

[0024] R^2 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。

[0025] (メタ) アクリル酸アルキルエステル (A) の具体例としては、例えば、
(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル
酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル
、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *sec*-ブチル、(メ
タ) アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アク

リル酸ネオペンチル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシルなどの（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数1～18の直鎖又は分岐アルキル）エステルなどが挙げられる。

[0026] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）の配合割合は、全モノマー成分に対して60～99.5重量%であり、70～99重量%であることが好ましい。

[0027] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）のうち、（A1）アルキル基の炭素数が1～6の（メタ）アクリル酸アルキルエステルと（A2）アルキル基の炭素数が7～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとを併用することが好ましい。前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A1）の炭素数は、1～4であることがより好ましく、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A2）の炭素数は、7～12であることがより好ましい。

[0028] （メタ）アクリル酸アルキルエステル（A1）と（A2）とを併用する場合、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A2）の配合割合は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）中25重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましい。すなわち、（A1）／（A2）の割合（重量基準）は、0／100～75／25であることが好ましく、0／100～60／40であることがより好ましく、10／90～40／60であることがさらに好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A2）の配合割合が多いほど、被着体上の油を素早く吸収することができるため、貼り付け後速やかに高い接着性が得られる。また、（メタ）アクリル酸

アルキルエステル（A 1）を併用することにより、吸油性と凝集力のバランスをとることができる。

[0029] （メタ）アクリル酸アルキルエステル（A 1）としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチルを好適に用いることができ、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A 2）としてはアクリル酸 2-エチルヘキシルを好適に用いることができる。

[0030] 前記官能基含有不飽和単量体（B）としては、（メタ）アクリロイル基又はビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつそれ以外の反応性官能基を有する単量体を挙げることができる。また、マレイミド基、イタコンイミド基等のように、反応性官能基中に不飽和二重結合を有する基を含む単量体も用いることができる。但し、アルコキシシリル基等のケイ素含有基は、本発明においては、反応性官能基に含まれない。具体的には、カルボキシル基含有不飽和単量体、水酸基含有不飽和単量体、アミド基含有不飽和単量体、アミノ基含有不飽和単量体、グリシジル基含有不飽和単量体、シアノ基含有不飽和単量体、マレイミド基含有単量体、イタコンイミド基含有単量体、スクシンイミド基含有単量体、スルホン酸基含有不飽和単量体、リン酸基含有不飽和単量体等を挙げることができる。これらの中でも、カルボキシル基含有不飽和単量体が、金属などの極性被着体に対する接着力が高いことから好ましい。

[0031] より具体的には、例えば、カルボキシル基含有不飽和単量体としては、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン、ケイ皮酸などの不飽和カルボン酸、例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸などの不飽和ジカルボン酸モノエステル、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、2-メタクリロイルオキシエチルピロメリット酸などの不飽和トリカルボン酸モノエステル、例えば、カルボキシエチルアクリレート（ β -カルボキシエチルアクリレートなど）、カルボキシペンチルアクリレートなどのカルボキシアルキルアクリレート、アクリル酸ダイマー（商品名：アロニックスM-

5600、東亜合成化学工業(株)製)、アクリル酸トリマー、例えば、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水フマル酸などの不飽和ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

[0032] また、水酸基含有不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチルなど、アミド基含有不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミドなど、アミノ基含有不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチルなど、グリシジル基含有不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジルなど、シアノ基含有不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリルなど、マレイミド基含有単量体としては、例えば、N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニルマレイミドなど、イタコンイミド基含有単量体としては、例えば、N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミドなど、スクシンイミド基含有単量体としては、例えば、N-(メタ)アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N-(メタ)アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ)アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミドなど、スルホン酸基含有不飽和単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシ

ナフタレンスルホン酸など、リン酸基含有不飽和単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェイトなどを挙げることができる。さらに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどの官能性単量体、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなども挙げられる。

[0033] 官能基含有不飽和単量体（B）としては、前述のものを単独で又は二種以上を混合して用いることができる。官能基含有不飽和単量体（B）の配合割合は、全モノマー成分に対して0.5～12重量%であり、1～10重量%であることが好ましい。

[0034] また、前記不飽和単量体（C）としては、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）、官能基含有不飽和単量体（B）以外のものであって、これら（A）、（B）と共重合可能なものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル基含有モノマー、例えば、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族不飽和モノマー、例えば、シクロペンチルジ（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステルモノマー、例えば、N-ビニルピロリドン、N-（1-メチルビニル）ピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール、N-ビニルモルホリン、（メタ）アクリロイルモルホリンなどのビニル基含有複素環化合物、例えば、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどのアルコキシ基含有不飽和モノマー、例えば、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系モノマー、例えば、ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー、例えば、塩化ビニルなどのハロゲン原子含有不飽和モノマー、その他、例えば、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルや、フッ素（メタ）アクリレートなどの複素環や、ハロゲン原子を含有するアクリル酸エステル系モノマーなどが挙げられる。

[0035] さらに、前記不飽和単量体（C）として、多官能性モノマーを挙げることができる。ここで、多官能性モノマーとは、（メタ）アクリロイル基又はビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を少なくとも2つ有するモノマーのことを示す。多官能性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの（モノ又はポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレートや、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの（モノ又はポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの（モノ又はポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレートその他、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

[0036] さらにまた、前記不飽和単量体（C）として、アルコキシシリル基含有ビニルモノマーが挙げられる。アルコキシシリル基含有ビニルモノマーには、シリコーン系（メタ）アクリレートモノマーや、シリコーン系ビニルモノマーなどが挙げられる。

[0037] シリコーン系（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロ

ピルトリブトキシシランなどの(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシラン、例えば、(メタ)アクリロイルオキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシメチルメチルジエトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジイソプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジブトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエチルジプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエチルジイソプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエチルジブトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルプロピルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルプロピルジエトキシシランなどの(メタ)アクリロイルオキシアルキルアルキルジアルコキシシランや、これらに対応する(メタ)アクリロイルオキシアルキルジアルキル(モノ)アルコキシシランなどが挙げられる。

[0038] また、シリコン系ビニルモノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシランなどのビニルトリアルコキシシランの他、これらに対応するビニルアルキルジアルコキシシランや、ビニルジアルキルアルコキシシラン、例えば、ビニルメチルトリメトキシシラン、ビニルメチルトリエトキシシラン、 β -ビニルエチルトリメトキシシラン、 β -ビニルエチルトリエトキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリエトキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリプロポキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリイソプロポキシシラ

ン、γ-ビニルプロピルトリブトキシシランなどのビニルアルキルトリアルコキシシランの他、これらに対応する(ビニルアルキル)アルキルジアルコキシシランや、(ビニルアルキル)ジアルキル(モノ)アルコキシシランなどが挙げられる。

[0039] 前記不飽和単量体(C)として、アルコキシシリル基含有ビニルモノマーを用いることにより、ポリマー鎖にアルコキシシリル基が導入され、それ同士の反応により架橋構造を形成することができるため好ましい。

[0040] これら不飽和単量体(C)は、適宜、単独又は併用して用いられる。不飽和単量体(C)の配合割合は、全モノマー成分に対して0～39.5重量%であり、0～29重量%であることが好ましい。また、不飽和単量体(C)として、アルコキシシリル基含有ビニルモノマーを用いる場合、その配合割合は、全モノマー成分に対して0～39.5重量%であり、0～10重量%であることが好ましく、0～5重量%であることがより好ましく、0～1重量%であることがさらに好ましい。

[0041] 本発明で用いる(メタ)アクリル系共重合体は、膨潤度(吸油量)が115%以上であることが好ましく、120%以上であることがより好ましく、130%以上であることがさらに好ましく、150%以上であることが特に好ましい。膨潤度(吸油量)は、本願明細書中の実施例に記載の方法により測定することができ、動粘度が2～10mm²/sである鉱物油系の防錆油に、(メタ)アクリル系共重合体を2時間浸漬させた後の膨潤度と定義している。吸油量が高いほど、被着体表面の油分を素早く吸収することができるため、粘着シートを油分が付着している被着体に貼り付けた後、短い時間で高い接着性を発現できる。膨潤度(吸油量)が前記範囲を下回ると、被着体に付着した油分を除去しきれず、高い接着力を得ることができない傾向がある。

[0042] 前記吸油量は、例えば、アルキル基の炭素数が7～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A2)の共重合量により調節することができる。

[0043] 本発明の(メタ)アクリル系共重合体を調製するためには、上記したモノマー成分を、公知の方法、例えば、溶液重合、乳化重合、塊状重合などの重

合方法により重合する。

- [0044] 乳化重合では、たとえば、上記したモノマー成分とともに、重合開始剤、乳化剤、必要に応じて連鎖移動剤などを、水中において適宜配合して重合する。より具体的には、例えば、一括仕込み法（一括重合法）、モノマー滴下法、モノマーエマルション滴下法などの公知の乳化重合法を採用することができる。なお、モノマー滴下法では、連続滴下又は分割滴下が適宜選択される。反応条件などは、適宜選択されるが、重合温度は、例えば、20～100℃である。
- [0045] 重合開始剤としては、特に制限されず、乳化重合に通常使用される重合開始剤が用いられる。例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二硫酸塩、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオンアミジン〕水和物、2, 2'-アゾビス（N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン）、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩などのアゾ系開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩系開始剤、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、過酸化水素などの過酸化物系開始剤、例えば、フェニル置換エタンなどの置換エタン系開始剤、例えば、芳香族カルボニル化合物などのカルボニル系開始剤、例えば、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組合せ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組合せなどのレドックス系開始剤などが挙げられる。
- [0046] これら重合開始剤は、適宜、単独又は併用して用いられる。また、重合開始剤の配合割合は、適宜選択されるが、全モノマー成分100重量部に対して、例えば、0.005～1重量部が好ましい。
- [0047] 乳化剤としては、特に制限されず、乳化重合に通常使用される乳化剤が用いられる。例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリル硫酸

ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などが挙げられる。

[0048] また、これらアニオン系乳化剤やノニオン系乳化剤に、プロペニル基やアリルエーテル基などのラジカル重合性官能基（反応性基）が導入されたラジカル重合性（反応性）乳化剤（例えば、HS-10（第一工業製薬（株）製））なども挙げられる。

[0049] これら乳化剤は、適宜、単独又は併用して用いられる。また、乳化剤の配合割合は、全モノマー成分100重量部に対して、例えば、0.2～10重量部であることが好ましく、0.5～5重量部であることがより好ましい。

[0050] 連鎖移動剤は、必要により、重合体の分子量を調節するものであって、乳化重合に通常使用される連鎖移動剤が用いられる。例えば、1-ドデカンチオール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメチルカプト-1-プロパノールなどのメルカプタン類などが挙げられる。これら連鎖移動剤は、適宜、単独又は併用して用いられる。また、連鎖移動剤の配合割合は、全モノマー成分100重量部に対して、例えば、0.001～0.5重量部であることが好ましい。

[0051] また、（メタ）アクリル系共重合体が、水分散型（メタ）アクリル系共重合体の場合には、その安定性の観点から、例えば、アンモニア水などによりpH7～9に調整することが好ましく、pH7～8がより好ましい。

[0052] 本発明で使用する粘着剤組成物は、前記（メタ）アクリル系共重合体の固形分100重量部に対して、軟化点が115℃を超える粘着付与剤を10～50重量部を含有する。

[0053] 粘着付与剤としては、例えば、ロジン系樹脂、ロジン誘導体樹脂、石油系

樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、ケトン系樹脂、アクリル系オリゴマー等の各種粘着付与剤樹脂から選択される一種又は二種以上を用いることができ、特にロジン系樹脂、ロジン誘導体樹脂が好ましい。

[0054] 本発明で用いる粘着付与剤は、 115°C を超える高い軟化点を有するため、被着体表面の油分を給油した後の被着体界面を強固にすることができる。軟化点は、 120°C 以上であることが好ましく、 130°C 以上であることがより好ましく、 140°C 以上であることがさらに好ましく、 150°C 以上であることが特に好ましい。

[0055] 軟化点が 115°C を超える粘着付与剤としては、例えば、荒川化学工業（株）製の「スーパーエステルNS-120B（軟化点： 120°C ）」、「スーパーエステルE-625（軟化点： 120°C ）」、「スーパーエステルE-865NT（軟化点： 160°C ）」、「スーパーエステルE-650NT（軟化点： 160°C ）」、「タマノルE-100（軟化点： 150°C ）」、「タマノルE-200NT（軟化点： 150°C ）」、「ペンセルD-125（軟化点： 125°C ）」、「ペンセルD-135（軟化点： 135°C ）」、「ペンセルD-160（軟化点： 160°C ）」、ハリマ化成（株）製の「ハリエスターSK-508H（軟化点： 130°C ）」、「ハリエスターSK-816E（軟化点： 145°C ）」、「ハリエスターSK-822E（軟化点： 170°C ）」、「ハリエスターSK-323NS（軟化点： 125°C ）」、「ハリエスターAD-130（軟化点： 130°C ）」などが挙げられるが、これらに限定されない。このような粘着付与剤は適宜単独、又は併用して使用される。軟化点が 115°C を超える粘着付与剤を用いることにより、油分で汚染させた表面に粘着シートを貼り付けた際、（メタ）アクリル系共重合体が油分を吸収して除去したあとの被着体界面を強固にし、高い粘着力が得られる。

[0056] また、軟化点が 115°C 以下の粘着付与剤を併用することもできる。このような粘着付与剤としては、例えば、荒川化学工業（株）製の「スーパーエステルE-720（軟化点： 100°C ）」、「スーパーエステルNS-10

OH（軟化点：100℃）」、「スーパーエステルA-100（軟化点：100℃）」、ハリマ化成(株)製の「ハリエスターSK-90D-55（軟化点：90℃）」、「ハリエスターSK-218NS（軟化点：100℃）」、「ハリエスターTF（軟化点：80℃）」、「ハリエスターDS-90（軟化点：90℃）」などが挙げられるが、これらに限定されない。軟化点が115℃以下の粘着付与剤の中でも室温で液状のものは、被着体表面の油が除去されても、被着体界面の強度を低下させてしまうため、好ましくない。

[0057] さらに、前記アクリル系オリゴマーとしては、高いガラス転移温度（ T_g ）を有する（メタ）アクリレートを構成成分として含む重合体であって、その重量平均分子量が1000～30000である重合体を好ましく挙げることができる。また、アクリル系オリゴマーの軟化点は、用いるモノマーの種類によって適宜設定可能なものであり、115℃を超えるようにも、115℃以下とすることもできる。また一般的に、オリゴマーの軟化点は、（オリゴマーのガラス転移温度（℃）+50℃）±5℃とみなすことができる（岡崎 巧，「接着の技術」20（2），13（2000））。

[0058] 前記高い T_g を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、ジシクロペンタニルメタクリレート（ホモポリマーの T_g ：175℃）、シクロヘキシルメタクリレート（ホモポリマーの T_g ：66℃）、イソボルニルメタクリレート（ホモポリマーの T_g ：173℃）、イソボルニルアクリレート（ホモポリマーの T_g ：97℃）、ジシクロペンタニルアクリレート（ホモポリマーの T_g ：120℃）、1-アダマンチルメタクリレート（ホモポリマーの T_g ：250℃）、1-アダマンチルアクリレート（ホモポリマーの T_g ：153℃）、シクロヘキシルアクリレート（ホモポリマーの T_g ：15℃）、イソブチルメタクリレート（ホモポリマーの T_g ：48℃）、メチルメタクリレート（ホモポリマーの T_g ：105℃）等を挙げることができ、これらを1種単独で、又は、2種以上を混合して用いることができる。これらの中でも、ホモポリマーの T_g が0℃以上であるモノマーが好ましく、ホモポリマーの T_g が50℃以上であるモノマーがより好ましく、ホモポリマ

一の T_g が 100°C 以上であるモノマーがさらに好ましい。また、前記アクリル系オリゴマーの重量平均分子量は、 $1500\sim 20000$ がより好ましく、 $2000\sim 10000$ がさらに好ましい。

[0059] 前記「ホモポリマーの T_g 」とは、当該モノマーの単独重合体のガラス転移温度を意味し、あるモノマー（「モノマーX」と称する場合がある）のみをモノマー成分として形成される重合体のガラス転移温度（ T_g ）を意味する。具体的には、「Polymer Handbook」（第3版、John Wiley & Sons, Inc, 1989年）に数値が挙げられている。なお、前記文献に記載されていない単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、例えば、以下の測定方法により得られる値をいう。

[0060] （ホモポリマーの T_g の測定方法）

温度計、攪拌機、窒素導入管及び還流冷却管を備えた反応器に、モノマーX 100重量部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部及び重合溶媒として酢酸エチル200重量部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌する。このようにして重合系内の酸素を除去した後、 63°C に昇温し10時間反応させる。次いで、室温まで冷却し、固形分濃度33重量%のホモポリマー溶液を得る。次いで、このホモポリマー溶液を剥離ライナー上に流延塗布し、乾燥して厚さ約2mmの試験サンプル（シート状のホモポリマー）を作製する。この試験サンプルをアルミニウム製のオープンセルに約1~2mg秤量し、温度変調DSC（商品名：Q-2000、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて、50mL/分の窒素雰囲気下で昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて、ホモポリマーのReversing Heat Flow（比熱成分）挙動を得る。JIS-K-7121を参考にして、得られたReversing Heat Flowの低温側のベースラインと高温側のベースラインを延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度をホモポリマーとした時のガラス転移温度（ T_g ）とする。

[0061] 軟化点が 115°C を超える粘着付与剤の配合割合は、（メタ）アクリル系

共重合体の固形分 100 重量部に対して、固形分基準で 10～50 重量部であり、12～45 重量部であることが好ましく、15～40 重量部であることがより好ましい。軟化点が 115℃を超える粘着付与剤の配合割合が上記より少ないと、油分が付着した被着体表面に貼り付け後に十分高い粘着力が得られない傾向があり、上記より多いと、粗面接着性が低下する傾向がある。

[0062] また、軟化点が 115℃以下の粘着付与剤を併用する場合、軟化点が 115℃を超える粘着付与剤の配合量との合計で、(メタ)アクリル系共重合体の固形分 100 重量部に対して、固形分基準で、15～50 重量部であることが好ましく、20～45 重量部であることがより好ましく、25～40 重量部であることがさらに好ましい。

[0063] また、本発明で用いる粘着剤組成物には、前記(メタ)アクリル系共重合体、前記粘着付与剤の他に、任意成分として、前記アクリル系共重合体以外の重合体成分を含有することができる。かかる重合体成分としては、ゴム又はエラストマーの性質をもつポリマーが好ましく、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリルゴム、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、クロロプレングム(CR)、ブチルゴム(IIR)、エチレンプロピレングム(EPDM)、ポリイソブチレン、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレーン-スチレンブロック共重合体(SIS)、ポリビニルアルキルエーテル(例えば、ポリビニルイソブチルエーテル)等を例示することができる。これらのうち一種を単独で用いてもよく二種以上を組み合わせ用いても良い。

[0064] 該重合体成分の配合割合は、固形分基準で、(メタ)アクリル系共重合体 100 重量部に対して、通常 50 重量部以下(例えば 5～50 重量部)とすることが適当である。かかる重合体成分の配合割合を 5 重量部以下としてもよく、該重合体成分を実質的に含有しなくてもよい。

[0065] また、本発明で用いる粘着剤組成物には、その目的及び用途に応じて、必要により、架橋剤を配合してもよい。架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤などが挙げられる。なお、これら架橋剤は、特に制限されず、油溶性又は水溶性の架橋剤が用いられる。これら架橋剤は、適宜、単独又は併用して用いられ、その配合割合は、全モノマー成分100重量部に対して、例えば、10重量部以下であることが好ましく、0.1～10重量部であることがより好ましい。

[0066] さらに、粘着剤には、粘度調整剤、必要に応じて、剥離調整剤、可塑剤、軟化剤、充填剤、着色剤（顔料、染料など）、老化防止剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤など、粘着剤に通常添加される添加剤を、適宜、添加してもよい。これら添加剤の配合割合は、特に制限されず、適宜、選択することができる。

[0067] また、本発明の粘着シートは、前記粘着剤層の他に基材を含んでいてもよい。

[0068] 基材を形成する材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体などのポリオレフィン系フィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系フィルム、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、クラフト紙、和紙などの紙類、綿布、スフ布などの布類、ポリエステル不織布、ビニロン布織布などの布織布類、金属箔が挙げられる。

[0069] 上記プラスチックフィルム類は、無延伸フィルム及び延伸（一軸延伸又は二軸延伸）フィルムのいずれをも用いることができる。また、基材の粘着剤層が設けられる面には、下塗り剤の塗布、コロナ放電処理などの表面処理が施されていてもよい。

[0070] 上記粘着剤層は、粘着剤組成物を、公知の塗工方法を用いて基材に塗布し、乾燥させて得られる。粘着剤組成物を基材に塗布するには、特に制限されず、例えば、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、キスロー

ルコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーター、ファウンテンダイコーター、クローズドエッジダイコーターなどが用いられる。

[0071] 乾燥後の粘着剤層の厚みは特に制限されるものではないが、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\sim 200\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、粘着剤層が複数層存在する場合は、その合計の厚みが上記範囲内であればよい。乾燥温度は基材の種類にもよるが、例えば、 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0072] また、粘着剤層は、粘着剤組成物を離型シートに塗布して粘着剤層を形成した後、基材に転写することもできる。

[0073] 本発明に係る粘着シートは、例えば、図1(a)～(c)に模式的に示される断面構造を有するものとすることができる。

[0074] 図1(a)は、片面粘着タイプの基材付き粘着シートの構成例であり、基材1の片面に粘着剤層2が設けられている。このような粘着シートは、例えば、基材1における、粘着剤層2が形成されている面とは反対側の面を剥離面として、図1(a)に示すように、粘着剤層2が積層されている基材1の剥離面が、基材1に積層した粘着剤層2と接触するように巻回することによってロール状に形成することができる。

[0075] 図1(b)に示す粘着シートでは、粘着剤層2が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離シート3によって保護された構成を有しており、巻回することによってロール状に形成することもできる。

[0076] 図1(c)に示す粘着シートでは、基材1の両面に粘着剤層2が設けられ、それらの粘着剤層2の両方が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離シート3によってそれぞれ保護された構成を有している。図1(c)に示す粘着シートは、例えば、あらかじめ離型シート3の上に粘着剤層2を形成し、それを基材1の表裏面に貼付し、これを巻回することによってロール状に形成することができる。

[0077] なお、図1(c)に示す粘着シートでは、基材1の両面に粘着剤層2が設

けられているが、これら粘着剤層 2 は同じ組成の粘着剤で形成してもよいし、異なった組成の粘着剤でそれぞれ形成してもよい。

[0078] 2. 積層体

次に、本発明の積層体を形成するための実施形態について説明する。

[0079] 本発明の積層体は、表面に油分が付着している被着体（第 1 被着体という）、及び、前記粘着シートを含有してなり、前記被着体の油分が付着している表面に、前記粘着シートの粘着剤層が貼付していることを特徴とする。また、必要に応じて、前記粘着シートの第 1 被着体が貼付されている側とは逆側に、第 2 被着体を設けることができる。

[0080] 第 1 被着体及び第 2 被着体を形成する材料としては、上質紙、蒸着紙、ポリエチレンラミネート紙、クラフト紙、和紙などの紙類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、ウレタン、ポリエステル、ブチルゴムなどのフォーム、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリルなどのプラスチック板、化粧板、鉄、銅、ステンレスなどの金属鋼板などを挙げることができる。前記第 1 被着体の表面には油分が付着している。また、第 2 被着体の表面には油分が付着していてもよい。

[0081] 被着体表面に付着した油分は特に限定されず、防錆油、加工油、プレス油、切削油、エンジンオイル、ギヤ油、グリースなどの鉱物油、なたね油、オリーブ油、キャノーラ油、パーム油などの植物油、ラード、牛脂などの動物油、皮脂などが挙げられる。

[0082] 本発明に係る積層体は、例えば、図 2（a）～（d）に模式的に示される断面構造を有するものとすることができる。

[0083] 図 2（a）、（b）は、第 2 被着体 5 の表面に油分が付着していない場合の積層体構成例であり、図 2（a）の粘着シート 7 は基材を含まないものであり、図 2（b）の粘着シート 7 は基材 8 を含むものである。図 2（c）、（d）は、第 2 被着体 5 の表面にも油分が付着している場合の積層体構成例であり、図 2（c）の粘着シート 7 は基材を含まないものであり、図 2（d）

）の粘着シート7は基材8を含むものである。

[0084] 図2（a）～（d）では、第2被着体5を有する場合の積層体であるが、前記第2被着体5に代えて、粘着シートを形成する基材が最外層となる積層体であってもよい。また、図2（b）の場合、複数層の接着剤層を有するが、第1被着体5に接する側の接着剤層が本発明で用いる接着剤層であればよく、第2被着体5（又は基材）に接する側の接着剤層は本発明の接着剤層であってもよく、従来公知の接着剤からなる層を特に制限なく用いることができる。

[0085] 本発明の粘着シートは、油分が付着した被着体表面の油分を軽く拭き取る、又は拭き取ることなく貼り付けることができ、積層体を形成することができる。

実施例

[0086] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例及び比較例に何ら制限されるものではない。なお、以下の説明において、「部」及び「%」は、特に明記のない限り、重量基準である。

[0087] 合成例1（水分散型（メタ）アクリル系共重合体（A）の合成）

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、2，2'-アゾビス[N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオンアミジン]水和物（重合開始剤）（商品名：VA-057、和光純薬工業（株）製）0.1部及びイオン交換水50部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。これを60℃に保ち、ここに2-エチルヘキシルアクリレート87部、メチルアクリレート13部、アクリル酸（AA）1.25部、メタクリル酸（MAA）0.75部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越化学工業（株）製）0.02部、t-ドデカンチオール（連鎖移動剤）0.048部及びポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）2部をイオン交換水35部に添加して乳化したもの（すなわち、モノマー原料のエマルジョン）を3時間かけて滴

下し、滴下終了後、同温度にて更に3時間重合させた。これに10%アンモニウム水を添加して液性をpH7.5に調整し、水分散型（メタ）アクリル系共重合体（A）を得た。

[0088] 合成例2（水分散型（メタ）アクリル系共重合体（B）の合成）

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]水和物（重合開始剤）（商品名：VA-057、和光純薬工業（株）製）0.1部及びイオン交換水50部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。これを60℃に保ち、ここにブチルアクリレート70部、2-エチルヘキシルアクリレート30部、アクリル酸（AA）3部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越化学工業（株）製）0.03部、ドデカンチオール（連鎖移動剤）0.05部及びポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）2部をイオン交換水35部に添加して乳化したもの（すなわち、モノマー原料のエマルション）を3時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度にて更に3時間重合させた。これに10%アンモニウム水を添加して液性をpH7.5に調整し、水分散型（メタ）アクリル系共重合体（B）を得た。

[0089] 合成例3（水分散型（メタ）アクリル系共重合体（C）の合成）

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]水和物（重合開始剤）（商品名：VA-057、和光純薬工業（株）製）0.1部及びイオン交換水50部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。これを60℃に保ち、ここにブチルアクリレート90部、2-エチルヘキシルアクリレート10部、アクリル酸（AA）4部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越化学工業（株）製）0.07部、ドデカンチオール（連鎖移動剤）0.05部及びポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）2部をイオン交換水35部に添加して乳化したもの（すなわち、モノマー原料のエマルシ

ョン)を3時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度にて更に3時間重合させた。これに10%アンモニウム水を添加して液性をpH7.5に調整し、水分散型(メタ)アクリル系共重合体(C)を得た。

[0090] 合成例4 ((メタ)アクリル系共重合体溶液(D)の合成)

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、ブチルアクリレート(BA)100部、アクリル酸(AA)5部、BPO(過酸化ベンゾイル)(重合開始剤)0.2部、トルエン150部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。その後、63℃で7時間重合してアクリル系共重合体溶液(D)を得た。

[0091] 合成例5 ((メタ)アクリル系共重合体溶液(E)の合成)

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、ブチルアクリレート(BA)100部、酢酸ビニル5部、ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)0.1部、アクリル酸(AA)3部、AIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)(重合開始剤)0.2部、トルエン150部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。その後、63℃で7時間重合してアクリル系共重合体溶液(E)を得た。

[0092] 合成例6 ((メタ)アクリル系共重合体溶液(F)の合成)

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、ブチルアクリレート70部、2-エチルヘキシルアクリレート30部、アクリル酸(AA)3部、4-ヒドロキシブチルアクリレート(4HBA)0.05部、AIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)(重合開始剤)0.1部、トルエン150部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。その後、63℃で7時間重合してアクリル系共重合体溶液(F)を得た。

[0093] 合成例7 ((メタ)アクリル系共重合体溶液(G)の合成)

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、2-エチルヘキシルアクリレート100部、アクリル酸(AA)2部、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)0.01部、BPO(過酸化ベンゾイル)(重合開始剤)0.2部、トルエン150部を投入し、窒素ガスを

導入しながら1時間攪拌した。その後、63℃で7時間重合してアクリル系共重合体溶液（G）を得た。

[0094] 実施例1

合成例1の水分散型（メタ）アクリル系共重合体（A）の固形分100部に対して、粘着付与剤（商品名：スーパーエステルE-865NT、重合ロジンエステル、軟化点：160℃、荒川化学工業（株）製）を固形分で30部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。

[0095] 続いて、調製した水分散型粘着剤組成物の固形分100部に対して、増粘剤（商品名：アロンB-500、東亜合成（株）製）を0.7部配合して、水分散型粘着剤組成物を増粘し、当該増粘した水分散型粘着剤組成物を、乾燥後の厚みが60μmとなるように剥離シートにコーティングし、これを100℃で3分間乾燥することにより、粘着シートを作製した。また、同じ手法により全く同じ粘着シートをさらにもう1枚作製した。

[0096] それぞれの粘着シートを不織布製基材（商品名：SP原紙-14、大福製紙（株）製）の両面に貼り合わせて、両面粘着シートを作製した。

[0097] 実施例2

実施例1の粘着付与剤を、KE-802（商品名、重合ロジンエステル、軟化点：170℃、荒川化学工業（株）製）を固形分で20部、スーパーエステルNS-100H（商品名、ロジンエステル、軟化点：100℃、荒川化学工業（株）製）を固形分で10部に変更した以外は、実施例1と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、両面粘着シートを作製した。

[0098] 実施例3

実施例1の粘着付与剤を、タマノルE-200NT（商品名、ロジンフェノール、軟化点：150℃、荒川化学工業（株）製）を固形分で30部に変更した以外は、実施例1と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、両面粘着シートを作製した。

[0099] 実施例4

実施例 1 の粘着付与剤を、スーパーエステル E-625NT（商品名、重合ロジンエステル、軟化点：120℃、荒川化学工業（株）製）を固形分で 30 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0100] 実施例 5

実施例 1 の粘着付与剤を、スーパーエステル NS-120B（商品名、ロジンエステル、軟化点：120℃、荒川化学工業（株）製）を固形分で 30 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0101] 実施例 6

合成例 7 の（メタ）アクリル系共重合体溶液（G）の固形分 100 部に対して、粘着付与剤として、ペンセル D-160（商品名、重合ロジンエステル、軟化点：160℃、荒川化学工業（株）製）を 30 部配合し、さらにエポキシ系架橋剤（商品名：TETRAD-C、三菱瓦斯化学（株）製）0.05 部を配合して、粘着剤組成物溶液を調製した。

[0102] 続いた調製した粘着剤組成物溶液を、乾燥後の厚みが 60 μ m となるように剥離シートにコーティングし、これを 100℃で 3 分間乾燥することにより、粘着シートを作製した。また、同じ手法により全く同じ粘着シートをさらにもう 1 枚作製した。

[0103] それぞれの粘着シートを不織布製基材（商品名：SP原紙-14、大福製紙（株）製）の両面に貼り合わせて、両面粘着シートを作製した。

[0104] 実施例 7

実施例 1 の水分散型粘着剤組成物の調製において、合成例 1 の水分散型（メタ）アクリル系共重合体（A）を、合成例 2 の水分散型（メタ）アクリル系共重合体（B）に変更し、粘着付与剤を、タマノル E-200NT（商品名、ロジンフェノール、軟化点：150℃、荒川化学工業（株）製）に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0105] 実施例 8

合成例 6 の（メタ）アクリル系共重合体溶液（F）の固形分 100 部に対して、粘着付与剤としてペンセル D-125（商品名、重合ロジンエステル、軟化点：125℃、荒川化学工業（株）製）を 30 部配合し、さらにイソシアネート系架橋剤（商品名：コロネート L、日本ポリウレタン工業（株）製）1.5 部を配合して、粘着剤組成物溶液を調製した。

[0106] 続いた調製した粘着剤組成物溶液を、乾燥後の厚みが 60 μ m となるように剥離シートにコーティングし、これを 100℃で 3 分間乾燥することにより、粘着シートを作製した。また、同じ手法により全く同じ粘着シートをさらにもう 1 枚作製した。

[0107] それぞれの粘着シートを不織布製基材（商品名：SP 原紙-14、大福製紙（株）製）の両面に貼り合わせて、両面粘着シートを作製した。

[0108] 実施例 9

実施例 1 の水分散型粘着剤組成物の調製において、合成例 1 の水分散型（メタ）アクリル系共重合体（A）を、合成例 3 の水分散型（メタ）アクリル系共重合体（C）に変更し、粘着付与剤を、タマノル E-200NT（商品名、ロジンフェノール、軟化点：150℃、荒川化学工業（株）製）に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0109] 比較例 1

実施例 1 の水分散型粘着剤組成物の調製において、粘着付与剤（商品名：スーパーエステル E-865NT、重合ロジンエステル、軟化点：160℃、荒川化学工業（株）製）を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0110] 比較例 2

実施例 7 の水分散型粘着剤組成物の調製において、粘着付与剤（商品名：タマノル E-200NT、ロジンフェノール、軟化点：150℃、荒川化学工業（株）製）を配合しなかった以外は、実施例 7 と同様の方法で水分散型

粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0111] 比較例 3

実施例 9 の水分散型粘着剤組成物の調製において、粘着付与剤（商品名：タマノル E-200NT、ロジンフェノール、軟化点：150℃、荒川化学工業（株）製）を配合しなかった以外は、実施例 9 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0112] 比較例 4

実施例 1 の粘着付与剤を、スーパーエステル NS-100H（商品名、ロジンフェノール、軟化点：100℃、荒川化学工業（株）製）を固形分で 30 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0113] 比較例 5

実施例 1 の粘着付与剤を、ニットレジン クマロン WS-100G（商品名、クマロン樹脂、軟化点：100℃、日塗化学（株）製）を固形分で 30 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0114] 比較例 6

実施例 1 の粘着付与剤を、ナノレット R-1050（商品名、テルペン樹脂、軟化点：105℃、ヤスハラケミカル（株）製）を固形分で 30 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0115] 比較例 7

実施例 1 の粘着付与剤を、ハリエスター SN501NS（商品名、ロジン系樹脂、バルサム状（液状）、ハリマ化成（株）製）を固形分で 30 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0116] 比較例 8

実施例 3 の粘着付与剤（商品名：タマノル E-200NT、ロジンフェノ

ール、軟化点：150℃、荒川化学工業（株）製）固形分で30部を、10部に変更した以外は、実施例3と同様の方法で水分散型粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着シートを作製した。

[0117] 比較例9

合成例4の（メタ）アクリル系共重合体溶液（D）の固形分100部に対して、架橋剤（商品：コロネートL、日本ポリウレタン工業（株）製）を固形分で2部配合して、粘着剤組成物溶液を調製した。

[0118] 続いて調製した粘着剤組成物溶液を、乾燥後の厚みが60μmとなるように剥離シートにコーティングし、これを100℃で3分間乾燥することにより、粘着シートを作製した。また、同じ手法により全く同じ粘着シートをさらにもう1枚作製した。

[0119] それぞれの粘着シートを不織布製基材（商品名：SP原紙-14、大福製紙（株）製）の両面に貼り合わせて、両面粘着シートを作製した。

[0120] 比較例10

比較例9の粘着剤組成物溶液の調製において、合成例4の（メタ）アクリル系共重合体溶液（D）を、合成例5の（メタ）アクリル系共重合体溶液（E）に変更した以外は、比較例9と同様にして両面粘着シートを作製した。

[0121] 比較例11

比較例9の粘着剤組成物溶液の調製において、合成例4の（メタ）アクリル系共重合体溶液（D）を、合成例6の（メタ）アクリル系共重合体溶液（F）に変更した以外は、比較例9と同様にして両面粘着シートを作製した。

[0122] 比較例12

比較例9の粘着剤組成物溶液の調製において、合成例4の（メタ）アクリル系共重合体溶液（D）を、合成例7の（メタ）アクリル系共重合体溶液（G）に変更した以外は、比較例9と同様にして両面粘着シートを作製した。

[0123] <評価>

以下の評価方法により評価を行った。

[0124] （1）膨潤度（吸油量）

各実施例及び各比較例で得られた水分散型粘着剤組成物又は粘着剤組成物溶液を、乾燥後の厚みが $150\mu\text{m}$ となるように剥離シート（商品名：ダイヤホイルMRF-38、三菱樹脂（株）製）にコーティングし、これを 100°C で3分間乾燥することにより、粘着シートを作製した。得られた粘着シートの剥離シートを剥がして5枚積層したのち、 $20\times 20\text{mm}$ の大きさに切断したものを評価サンプルとし、重量 W_a （g）を測定した。

[0125] アルミカップに防錆油（商品名：プレトンR-303PX2、液動粘度： $5.0\text{mm}^2/\text{s}$ 、スギムラ化学工業（株）製） 1.5g を量りとり、これに評価サンプルを浸漬させた。浸漬2時間後、余分な油をふき取り、評価サンプルの重量 W_b （g）を測定した。以下の式に基づいて、油浸漬後の膨潤度（吸油量）を算出した。

[0126]
$$\text{膨潤度（吸油量）（\%）} = (W_b - W_a) / W_a \times 100$$

[0127] （2）SUS接着力

各実施例及び各比較例で得られた粘着シートの片方の剥離シートを剥がし、厚み $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート基材（商品名：ルミラーS-10、東レ（株）製）を貼り合せた。これを $20\times 100\text{mm}$ の大きさに切断し、評価サンプルとした。これを 25°C で被着体であるSUS304BA板に貼り付け、 2kg ローラーを一往復させて圧着した。その後、 25°C で30分放置して、剥離角度 180° 及び剥離速度 $300\text{mm}/\text{min}$ にて剥離試験を実施し、接着力（単位： $\text{N}/20\text{mm}$ ）を測定した。

[0128] （3）油面接着力

各実施例及び各比較例で得られた粘着シートの片方の剥離シートを剥がし、厚み $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート基材（商品名：ルミラーS-10、東レ（株）製）を貼り合せた。これを $20\times 100\text{mm}$ の大きさに切断し、評価サンプルとした。

[0129] 防錆油（商品名：プレトンR-303PX2、スギムラ化学工業（株）製） $5\text{g}/\text{m}^2$ を均一に塗布したSUS304BA板に、評価サンプルを貼り付け 2kg ローラーを一往復させて圧着した。その後、 25°C で30分、2時

間、24時間放置して、剥離角度180°及び剥離速度300mm/minにて剥離試験を実施し、接着力（単位：N/20mm）を測定した。

[0130] [表1]

	種類		実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9								
	膨潤度 (%)										
(メタ)アクリル系 共重合体	(A)	183	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)	128									
	(C)	115									100
	(D)	111									
	(E)	112									
	(F)	136								100	
	(G)	230							100		
粘着付与剤	種類 軟化点 (°C)										
	E-865NT	160	30								
	D-160	160						30			
	D-125	125								30	
	KE-802	170		20							
	E-200NT	150			30				30		30
	E-625NT	120									
	NS-120B	120			30						
	NS-100H	100		10							
	WS-100G	100									
	R-1050	105									
架橋剤	SN-501NS	ハルサム状									
	エポネートル 7070	トランプC						0.05		1.5	
評価結果	30分		7.2	5.0	3.3	3.5	3.0	6.9	2.1	1.25	0.6
	2時間		12.5	9.8	7.3	7.8	4.9	14.5	4.8	4.5	4.0
	24時間		12.4	13.1	12.4	13.0	13.2	14.2	10.3	10.1	12.0
	30分		18.0	16.3	17.0	15.9	15.4	18.2	16.4	10.2	12.7

[0131]

[表2]

種類		膨潤度 (%)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
(メタ)アクリル系 共重合体	(A)	183	100			100	100	100	100	100				
	(B)	128		100										
	(C)	115			100									
	(D)	111									100			
	(E)	112										100		
	(F)	136											100	
	(G)	230												100
粘着付与剤	種類	軟化点 (°C)												
	E-865NT	160												
	D-160	160												
	D-125	125												
	KE-802	170												
	E-200NT	150								10				
	E-625NT	120												
	NS-120B	120												
	NS-100H	100			30									
	WS-100G	100				30								
架橋剤	R-1050	105					30							
	SN-501NS	ハルサム状							30					
	コネーL テフロンC										2	2	2	2
評価結果	油面接着力	30分	0.3	0.05	0.02	2.1	1.6	2.8	1.1	1.2	0.1	0.1	0.1	0.6
		2時間	1.1	0.08	0.02	3.8	2.4	4.4	1.9	1.4	0.2	0.2	0.2	1
		24時間	3.9	0.3	0.05	7.0	4.9	9.2	2.7	6.0	0.1	0.2	0.2	2.5
	SUS接着力	30分	13.5	12.2	11.5	13.5	15.7	13.3	8.4	15.2	10.5	11.9	16.8	6.3

[0132] 本発明に係る粘着シートは、油分が付着している被着体表面に対して優れた接着性を示すことが分かる。

[0133] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0134] 本発明の粘着シートは、油分が付着している被着体表面に対して高い粘着力を発現することができるため、自動車、家電、建材などの幅広い産業分野において、好適に用いることができる。

符号の説明

- [0135]
- | | |
|---|-------|
| 1 | 基材 |
| 2 | 粘着剤層 |
| 3 | 剥離シート |
| 4 | 第1被着体 |
| 5 | 第2被着体 |
| 6 | 油分 |
| 7 | 粘着シート |
| 8 | 基材 |

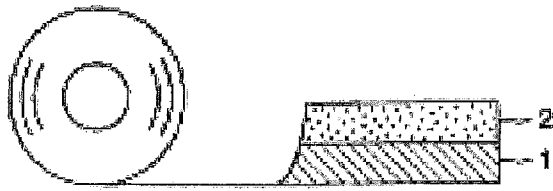
請求の範囲

- [請求項1] (A) アルキル基の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル60～99.5重量%、
(B) 官能基含有不飽和単量体0.5～12重量%、
(C) 前記(A)、(B)と共重合可能な不飽和単量体0～39.5重量%
を含むモノマー成分を共重合して得られる(メタ)アクリル系共重合体の固形分100重量部と、
軟化点が115℃を超える粘着付与剤10～50重量部、
を含有する粘着剤組成物から形成される粘着剤層を含み、
油分が付着している被着体表面に貼付することを特徴とする粘着シート。
- [請求項2] 前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A)中、アルキル基の炭素数が7～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量が25重量%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の粘着シート。
- [請求項3] 前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A)中、アルキル基の炭素数が7～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量が40重量%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の粘着シート。
- [請求項4] 前記官能基含有不飽和単量体(B)の官能基が、カルボキシル基及び／又は水酸基であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の粘着シート。
- [請求項5] 前記(メタ)アクリル系共重合体を、動粘度が2～10 mm²/sである鉱物油系の防錆油に、2時間浸漬させた後の膨潤度が150%以上であることを特徴とする、請求項1～4いずれかに記載の粘着シート。
- [請求項6] 前記粘着付与剤が、ロジン系粘着付与樹脂であることを特徴とする、請求項1～5いずれかに記載の粘着シート。

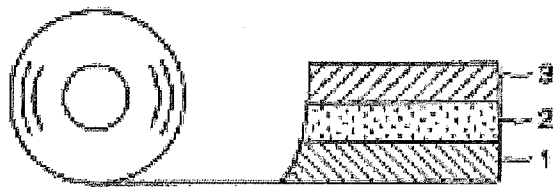
- [請求項7] 表面に油分が付着している被着体、及び、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の粘着シートを含有してなり、前記被着体の油分が付着している表面に、前記粘着シートの粘着剤層が貼付していることを特徴とする、積層体。
- [請求項8] 前記被着体が、表面に油分が付着した金属鋼板であることを特徴とする、請求項 7 に記載の積層体。

[図1]

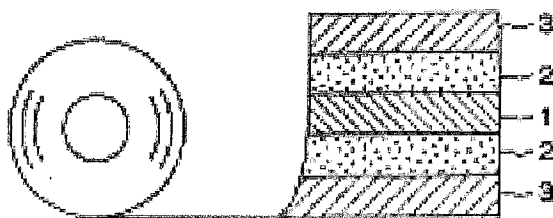
(a)



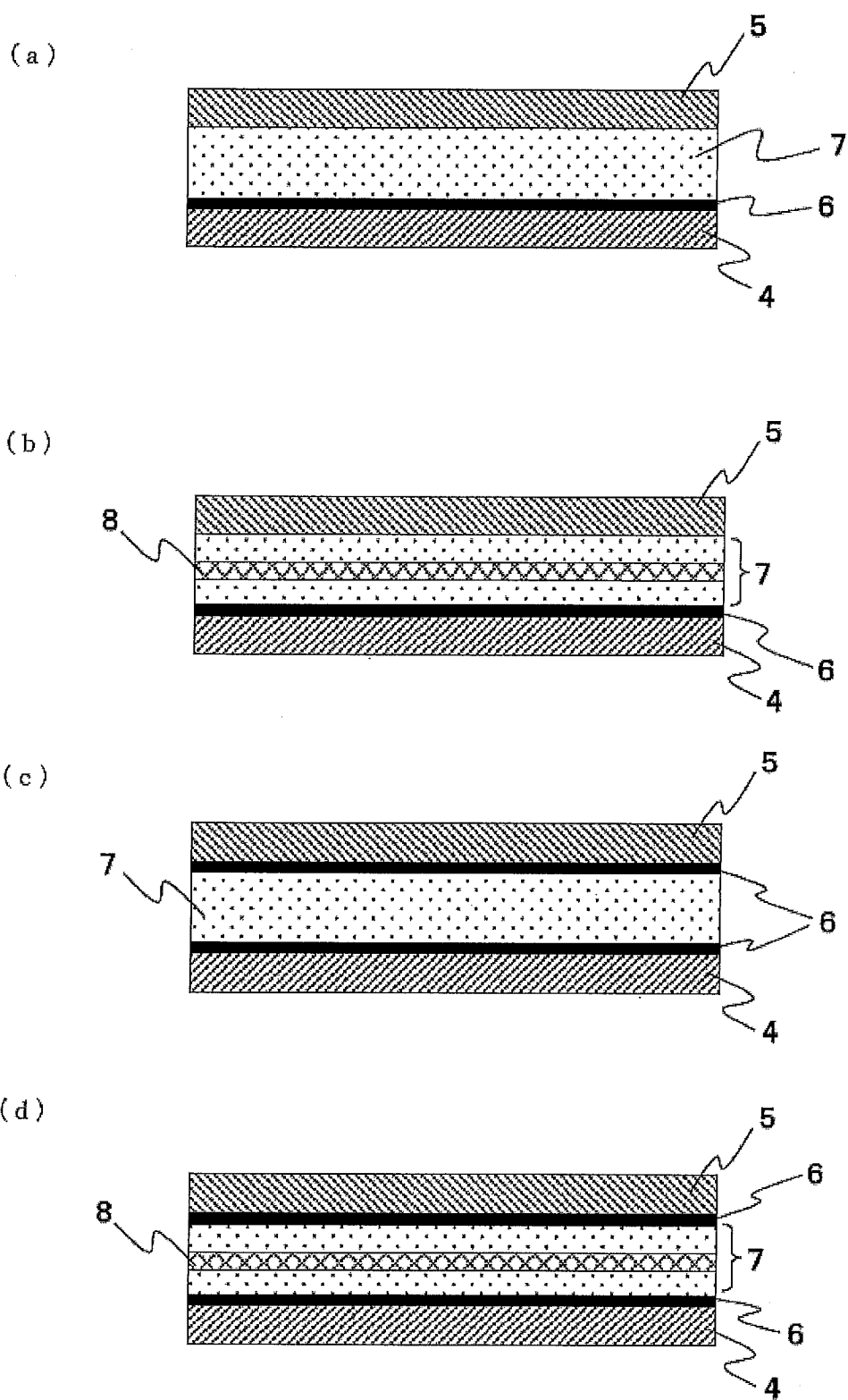
(b)



(c)



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J7/00, B32B27/00, C09J11/08, C09J133/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-152457 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 June 1999 (08.06.1999), claim 1; paragraphs [0006], [0042] to [0046], [0052] to [0068] (Family: none)	1-5, 7-8
X	JP 2000-219746 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 August 2000 (08.08.2000), claims 1, 11 to 13; paragraphs [0017], [0089] to [0093], [0124] to [0179]; example 2 & US 6608143 B1 & EP 1211269 A1 & WO 2000/068288 A1 & DE 60042830 D & AU 2695200 A & CA 2369599 A	1-5, 7-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2014 (14.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-215355 A (DIC Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), claim 1; paragraphs [0001], [0008], [0026] to [0029], [0052] to [0066] (Family: none)	1-8
X	JP 2009-256607 A (Nitto Denko Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1, 4; paragraphs [0007], [0053], [0151] & US 2011/0070434 A1 & EP 2256174 A1 & WO 2009/116504 A1 & CN 101978014 A	1-8
X	JP 2006-096957 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claim 1; paragraphs [0001], [0041] to [0050] (Family: none)	1-8
X	JP 2006-249404 A (Nitto Denko Corp.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims 1 to 4; paragraphs [0008], [0017] to [0019], [0039] to [0043], [0083] to [0095] & US 2006/0182958 A1 & EP 1690907 A2 & KR 10-2006-0091251 A & CN 1821333 A	1-8
X	JP 2006-193600 A (Nitto Denko Corp.), 27 July 2006 (27.07.2006), claims 1, 3, 9; paragraphs [0005], [0070] to [0093] & US 2006/0154097 A1 & EP 1715014 A2 & KR 10-2006-0082825 A & CN 1814683 A	1-8
X	JP 2005-187538 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), claim 1; paragraphs [0004], [0049] to [0065] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J7/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J7/00, B32B27/00, C09J11/08, C09J133/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-152457 A（積水化学工業株式会社）1999. 06. 08, 【請求項 1】、段落【0006】、【0042】 - 【0046】、【0052】 - 【0068】 （ファミリーなし）	1-5, 7-8
X	JP 2000-219746 A（積水化学工業株式会社）2000. 08. 08, 【請求項 1】、【請求項 11】 - 【請求項 13】、段落【0017】、【0089】 - 【0093】、【0124】 - 【0179】 実施例 2 等 & US 6608143 B1 & EP 1211269 A1 & WO 2000/068288 A1 & DE 60042830 D & AU 2695200 A & CA 2369599 A	1-5, 7-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

仁科 努

4 Z

4 0 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-215355 A (D I C株式会社) 2009. 9. 24, 【請求項 1】, 段落【0001】, 【0008】, 【0026】 - 【0029】, 【0052】 - 【0066】 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2009-256607 A (日東電工株式会社) 2009. 11. 05, 【請求項 1】, 【請求項 4】, 段落【0007】, 【0053】, 【0151】 & US 2011/0070434 A1 & EP 2256174 A1 & WO 2009/116504 A1 & CN 101978014 A	1-8
X	JP 2006-096957 A (株式会社日本触媒) 2006. 04. 13, 【請求項 1】, 段落【0001】, 【0041】 - 【0050】 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2006-249404 A (日東電工株式会社) 2006. 09. 21, 【請求項 1】 - 【請求項 4】, 段落【0008】, 【0017】 - 【0019】, 【0039】 - 【0043】, 【0083】 - 【0095】 & US 2006/0182958 A1 & EP 1690907 A2 & KR 10-2006-0091251 A & CN 1821333 A	1-8
X	JP 2006-193600 A (日東電工株式会社) 2006. 07. 27, 【請求項 1】, 【請求項 3】, 【請求項 9】, 段落【0005】, 【0070】 - 【0093】 & US 2006/0154097 A1 & EP 1715014 A2 & KR 10-2006-0082825 A & CN 1814683 A	1-8
X	JP 2005-187538 A (株式会社日本触媒) 2005. 07. 14, 【請求項 1】, 段落【0004】, 【0049】 - 【0065】 (ファミリーなし)	1-8